

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)
[First Hit](#)



Generate Collection

L10: Entry 81 of 116

File: DWPI

Sep 6, 1994

DERWENT-ACC-NO: 1994-322268

DERWENT-WEEK: 200130

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Metallised powder prepn., used for e.g. electromagnetic shielding - comprises dispersing semiconductor fine grain-coated resin powder in aq. soln. of metal salt and reducing agent, and irradiating with UV light

PRIORITY-DATA: 1993JP-0062954 (February 26, 1993)

Search Selected

Search ALL

Clear

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input checked="" type="checkbox"/> JP 06248088 A	September 6, 1994		003	C08J003/12
<input type="checkbox"/> JP 3168761 B2	May 21, 2001		003	C08J003/12

INT-CL (IPC): B22F 1/02; C08J 3/12; C08L 101/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06248088A

BASIC-ABSTRACT:

Resin powder, physically coated by semiconductor fine grains, are dispersed in aq. soln. of metal salts and reducing agent, and then irradiated with UV light to form metal deposits on the outer surface of semiconductor fine grains to obtain metallised powder

USE/ADVANTAGE - The process can make metallised powders without etching and precoating by noble metal catalyst on the surface of base resins, and eliminate troubles caused by contamination of metallising mixts. of current electroless plating process. Metallised powders are useful for electromagnetic shielding, wave absorbing, exothermic or electroconductive materials.

In an example, 100 pts.wt. of nylon 12, average size 5 microns, and 48 pts. wt. of TiO2 fine grains are mixed using the high shear mixer for 5 mins. to form TiO2 coated nylon powders. Coated powders are dispersed in soln. of pH 12 contg. CuSO4, NaOH, Rochelle salt, EDTA and formaldehyde, and then irradiated with UV light at 30 deg. C for 60 mins. to form powders metallised by copper.

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-248088

(43)公開日 平成6年(1994)9月6日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 J 3/12		9268-4F		
B 2 2 F 1/02				
// C 0 8 L 101:00				

審査請求 未請求 請求項の数 1 FD (全 3 頁)

(21)出願番号	特願平5-62954	(71)出願人	000005511 べんてる株式会社 東京都中央区日本橋小網町7番2号
(22)出願日	平成5年(1993)2月26日	(72)発明者	中山 鶴雄 埼玉県草加市吉町4-1-8 べんてる株式会社草加工場内

(54)【発明の名称】 金属被覆粉体の製造方法

(57)【要約】

【目的】樹脂粉体表面を親水化するためのエッチング処理を必要とせず、且つ、貴金属触媒の担持も必要としない樹脂粉体の金属被覆方法を提供すること。

【構成】樹脂粉体上に半導体微粒子を付着、固定後、少なくとも還元剤と金属塩とを含む水溶液に該粉体を分散後、紫外線を照射し、半導体微粒子の外方に金属を析出させてなる金属被覆粉体の製造方法。

【効果】従来、無電解めっき法で金属被覆粉体を得ようとする場合、エッチング等による親水化処理、及びPd等の触媒担持が必要であったが、これらの処理が不要となり、金属塩を含む水溶液の汚染などによる分解もなくなり、安定な金属被覆処理が可能となり、又、種々の樹脂粉体への処理が可能となる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂粉体上に半導体微粒子を付着、固定後、少なくとも還元剤と金属塩とを含む水溶液に該粉体を分散後、紫外線を照射し、半導体微粒子の外方に金属を析出させてなる金属被覆粉体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電磁シールド材、電波吸収体、発熱体、各種樹脂充填剤、導電性塗料、導電性インキ、着色剤などに用いて好適な、母材が樹脂からなる金属被覆粉体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、樹脂粉体上に金属を被覆してなる金属被覆粉体の製造方法としては、無電解めっき法、スパッタリング法、電気めっき法などがある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】無電解めっき法はその特性から、金属被覆性は優れているものの、めっき前処理として、エッチング等による親水化、ポーラス化処理、触媒付与等の処理が必要であり、工程的にも煩雑となり、且つ、樹脂材質によっては処理ができない場合がある。又、スパッタリング法は、装置が高価であり、処理時間がかかり、また、樹脂としては耐熱性の高い樹脂に限定される等の問題がある。更に、電気めっき法は樹脂粉体の大きさが大きい場合での処理は可能ではあるが、微粒子では不可能であり、又、めっき前処理が無電解めっき同様必要であり、工程的に煩雑になる等の問題があった。

【0004】これら従来技術の中で、特に無電解めっき法による樹脂粉体への金属被覆方法は、金属の均一性、金属厚さ等の制御がしやすいことより、優れた方法であるが、無電解めっき液は自己分解性が高い為、樹脂の前処理における親水化でのエッチング液がめっき液に混入したり、或いは、めっきの初期析出反応をさせる為、一般には、Pd等の貴金属のコロイドを触媒として担持させるが、この触媒がめっき処理の段階で、脱離したり、溶解することにより、めっき液の分解が誘発される等の問題があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】そこで本発明は、樹脂粉体表面を親水化するためのエッチング処理を必要とせず、且つ、貴金属触媒の担持も必要としない樹脂粉体の金属被覆方法を提供することを目的とするものであって、樹脂粉体上に半導体微粒子を付着、固定後、少なくとも還元剤と金属塩とを含む水溶液に該粉体を分散後、紫外線を照射し、半導体微粒子の外方に金属を析出させてなる金属被覆粉体の製造方法をその要旨とするものである。

【0006】先ず、基材となる樹脂粉体としては、天然繊維、天然樹脂、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエ

ステル、ポリプロピレン、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート、ABS、AS、スチロール樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリアクリル酸樹脂、ポリアクリロニトリル、フッ素樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、ユリア樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0007】これらの樹脂粉体の外面形状は、球状、繊維状、リン片状、無定型状などが、又、その内面形状は、中実状、中空状、多孔質状など種々のものが採用可能である。これらの粉体の大きさは、1~200 μ m程度が好適である。

【0008】次に、半導体微粒子としては、TiO₂、WO₃、ZnO、SnO₂、V₂O₅、CdS、CdSe、SrTiO₃、SiC等であり、その粒子径は、用いられる樹脂粉体の粒子径の1/5以下であればよい。又、半導体微粒子の形状は、繊維状、球状、リン片状、無定型状など種々使用できる。更に、微粒子単体であってもよく、2種類以上混合して用いてもよいものである。これらの半導体微粒子は、紫外線を照射することにより、励起電子と正孔を生成し、これらは高いエネルギーを有し、強い酸化、還元力を有することが知られている。

【0009】樹脂粉体上への半導体微粒子の付着、固定方法としては、乳鉢、自動乳鉢、ボールミル、メカノミル（岡田精工（株）製）、メカノヒュージョンシステム（ホソカワミクロン（株）製）、ハイブリダイゼーションシステム（（株）奈良機械製作所製）、ディスポコート（日清製粉（株）製）、コートマイザー（フロイント（株）製）等により処理すればよく、又、コロイド状分散溶液の場合は、コロイド溶液に樹脂粉体を分散し、樹脂表面に吸着、付着させ、ろ過により取り出し、乾燥後粉砕して作成してもよい。

【0010】次に、金属塩と還元剤を含む溶液について述べる。金属塩としては、Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Cu、Ni、Co、Sn等の硫酸塩、ハロゲン化合物、硝酸塩、酸素酸塩、シアン化合物、脂肪族カルボン酸塩が挙げられる。還元剤としては、NaH₂PO₂、Na₂HPO₃、KBH₄、NaBH₄、N₂H₄、硫酸ヒドラジン、ジメチルアミンボラン、ホルムアルデヒド、グリオキザール、ブドウ糖、酒石酸及びそれらのナトリウム、カリウム塩、クエン酸及びそれらのナトリウム、カリウム塩、シュウ酸、塩化第1鉄などの第1鉄塩、SnCl₂等の第1錫塩、フェロシアン化水素酸及びそれらのナトリウム、カリウム塩、H₂O₂等が挙げられる。

【0011】金属塩と還元剤の混合比は、金属塩1モルに対して還元剤は1モル〜最大で10モル程度であればよく、溶液中での金属塩濃度は0.005モル/1~2モル/1程度であればよい。又、金属塩の安定化のために、各種キレート剤、pH緩衝剤、安定剤などが含まれていてもよいものである。尚、金属塩と還元剤とを含む水溶液としては一般に市販されている無電解めっき液も

用いることができる。

【0012】金属析出反応を生じさせるための紫外線としては、10nm～400nmの波長を含んだ光を照射すればよく、高圧水銀ランプ、キセノン短アークランプ、紫外線けい光ランプ、カーボンアークランプ、メタルハライドランプ、殺菌ランプ等が用いられる。

【0013】本発明の金属被覆粉体の基本的製造方法は、上記のとおりであるが、上記以外に、例えば、その使用目的に応じ樹脂粉体上に付着、固定させた半導体微粒子外方に金属を析出、被覆後、更に従来の無電解めっき法、電気めっき法、スパッタリング法、真空蒸着法などにより同一金属、或いは他の金属による被覆を形成したりしてもよく、更には、化学的に発色させる等の処理を施してもよい。

【0014】

【作用】本発明は、樹脂粉体上に半導体微粒子を付着、固定後、少なくとも還元剤と金属塩とを含む水溶液に該粉体を分散後、紫外線を照射し、半導体微粒子の外方に金属を析出させることにより金属被覆粉体を得るものであり、従来、無電解めっき法で金属被覆粉体を得ようとする場合、エッチング等による親水化処理、及びPd等の触媒担持が必要であったが、これらの処理が不要となり、金属塩を含む水溶液の汚染などによる分解もなくなり、安定な金属被覆処理が可能となり、又、種々の樹脂粉体への処理が可能となるものである。

【0015】

【実施例】

実施例1

樹脂粉体としてナイロン12粉体（東レ（株）製、SP-500、平均粒子径5μm）を用い、半導体微粒子としてはTiO₂（チタン工業（株）製、AK15）を用い、ナイロン12粉体100部とTiO₂48部を混合し、ハイブリダイゼーションシステム（（株）奈良機械製作所製）を用い、回転数8000rpmで5分間処理することによりナイロン12粉体上にTiO₂を付着、固定してなる粉体を得た。次に、TiO₂を付着、固定

したナイロン12粉体を、硫酸銅15g/l、NaOH 8g/l、ロッセル塩8g/l、ホルムアルデヒド37%水溶液40ml/l、EDTA2g/lを含むpH12の水溶液に分散し、30℃で攪拌しながら紫外線ランプ（オイレックス（株）製、ラブキュアー）を60分間照射することにより銅で被覆された粉体を得た。

【0016】実施例2

樹脂粉体としては、シリコン樹脂粉体（東レシリコン（株）製、トレフィルE-501、平均粒子径5μm）を用い、半導体微粒子としてはZnO（堺化学（株）製、平均粒子径0.5μm）を用い、シリコン樹脂粉体100部とZnO50部を混合し、自動乳鉢で4時間処理することによりシリコン樹脂粉体上にZnOを付着、固定してなる粉体を得た。次に、ZnOを付着固定してなるシリコン樹脂粉体を、PdCl₂O.01mol/l、エチレンジアミン0.08mol/l、チオグリコール酸20mg/l、NaH₂PO₄0.06mol/lを含むpH8の水溶液に分散し、40℃で攪拌しながら殺菌ランプ（東芝ライテック（株）製）を30分間照射することによりPdで被覆された粉体を得た。

【0017】実施例3

樹脂粉体としてはポリスチレン樹脂粉体（住友化学工業（株）製、ファインパール3000SP、平均粒子径6μm）を用い、半導体微粒子としてはWO₃（日本タングステン（株）製、平均粒子径0.5μm）を用い、ポリスチレン樹脂粉体100部とWO₃59部を混合し、ハイブリダイゼーションシステム（（株）奈良機械製作所製）で回転数8000rpmで5分間処理することにより、ポリスチレン樹脂粉体上にWO₃を付着、固定してなる粉体を得た。次に、塩化ニッケル30g/l、NaH₂PO₄10g/l、ヒドロキシ酢酸ナトリウム50g/lを含むpH6.3の水溶液にWO₃を付着、固定してなるポリスチレン樹脂粉体を分散し、紫外線ランプ（オイレックス（株）製、ラブキュアー）を120分間照射することによりNiで被覆された粉体を得た。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-248088
(43)Date of publication of application : 06.09.1994

(51)Int.Cl.

C08J 3/12
B22F 1/02
// C08L101:00

(21)Application number : 05-062954 (71)Applicant : PENTEL KK
(22)Date of filing : 26.02.1993 (72)Inventor : NAKAYAMA TSURUO

(54) PRODUCTION OF METAL-COATED POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the subject powder without etching the surface of resin powder for hydrophilicization or using a supported noble metal catalyst by attaching and fixing semiconductor particles to resin powder and subjecting the powder to a specific treatment.

CONSTITUTION: Semiconductor particles (e.g. TiO_2 and ZnO) are attached and fixed to resin powder e.g. by treating with a mortar, a ball mill, etc. The obtained resin powder having fixed semiconductor particles is dispersed in an aqueous solution containing a metal salt (e.g. Au sulfate) and a reducing agent (e.g. NaH_2PO_3) and irradiated with ultraviolet ray to obtain the objective powder holding a metal precipitated on the outer surface of the semiconductor particles. The amount of the reducing agent is preferably 1-10mol based on 1mol of the metal salt and the metal salt concentration in the solution is preferably 0.005-2mol/L. The wavelength of the ultraviolet rays is preferably 10-400nm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3168761

[Date of registration] 16.03.2001

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right] 16.03.2004

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of metallic-coating fine particles that use for electromagnetic shielding material, a wave absorber, a heating element, various resin bulking agents, a conductive paint, conductive ink, a coloring agent, etc., and a suitable base material consists of resin.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as the manufacture approach of the metallic-coating fine particles which come to cover a metal, there are a nonelectrolytic plating method, the sputtering method, electroplating, etc. on resin fine particles.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] From the property, although metallic-coating nature is excellent, the nonelectrolytic plating method needs processing of the hydrophilization by etching etc., porous-ized processing, catalyst grant, etc. as plating pretreatment, and may become complicated also in process, and processing of it may be impossible depending on the resin quality of the material. Moreover, the sputtering method has expensive equipment, and requires the processing time, and has the problem of being limited to heat-resistant high resin as resin. Furthermore, although the processing in the case where the magnitude of electroplating of resin fine particles is large was possible, by the particle, impossible, plating pretreatment is required like nonelectrolytic plating, and there were problems, such as becoming complicated in process.

[0004] Although the metallic-coating approach to the resin fine particles especially by the nonelectrolytic plating method is an approach superior to being easy to carry out control of metaled homogeneity, metal thickness, etc. in these conventional technique Although the colloid of noble metals, such as Pd, is made to support as a catalyst generally in order for the etching reagent in the hydrophilization in pretreatment of resin to mix it in plating liquid since nonelectrolytic plating liquid has high autolysis nature, or to carry out the initial deposit reaction of plating When this catalyst ****ed or dissolved in the phase of plating processing, there was a problem of disassembly of plating liquid being induced.

[0005]

[Means for Solving the Problem] Then, this invention does not need the etching processing for carrying out hydrophilization of the resin fine-particles front face. And it is a thing aiming at offering the metallic-coating approach of the resin fine particles which do not need support of a precious metal catalyst, either. Ultraviolet rays are irradiated after distributing these fine particles in the water solution which contains a reducing agent and a metal salt for a semi-conductor particle at least after adhesion and immobilization on resin fine particles, and let the manufacture approach of metallic-coating fine particles of making a metal coming to deposit in a way be the summary outside a semi-conductor particle.

[0006] First, as resin fine particles used as a base material, a natural fiber, natural resin, polyethylene,

polystyrene, polyester, polypropylene, polyamide resin, polyacetal resin, a polycarbonate, ABS and AS, styrol resin, vinyl chloride resin, polyacrylic resin, a polyacrylonitrile, a fluororesin, silicon resin, phenol resin, a urea-resin, a urea resin, polyurethane resin, melamine resin, an epoxy resin, etc. are mentioned.

[0007] As for the outside configuration of these resin fine particles, the shape of the shape of a globular shape, fibrous, and a piece of Lynn and a non-fixed form etc. can adopt various things, such as the shape of the shape of the shape of a solid, and hollow, and porosity, again, as for the inside configuration.

About 1-200 micrometers is suitable for the magnitude of these fine particles.

[0008] Next, as a semi-conductor particle, it is ~~TiO₂, WO₃, ZnO~~, SnO₂, V₂O₅, CdS, CdSe, SrTiO₃, SiC, etc., and the particle diameter should just be 1/5 or less [of the particle diameter of the resin fine particles used]. Moreover, the shape of the shape of fibrous, a globular shape, and a piece of Lynn and a non-fixed form etc. can be variously used for the configuration of a semi-conductor particle.

Furthermore, you may be a particle simple substance, and two or more kinds may be mixed and you may use. When these semi-conductor particles irradiate ultraviolet rays, generating an excitation electron and an electron hole, and these having high energy, and having strong oxidation and reducing power is known.

[0009] As adhesion of the semi-conductor particle to a resin fine-particles top, and the fixed approach A mortar, an automatic mortar, a ball mill, a mechano mill (Product made from Okada elaborate), a MEKANOHYU-JON system (Hosokawa Micron CORP. make), A hybridization system (made in Nara Machine Factory), De Dis Paco-TO (Nisshin Flour Milling Co., Ltd. make), That what is necessary is just to process by a coat mizer (product made from Freund) etc., distribute resin fine particles to the colloidal solution, and it is made to adsorb and adhere to a resin front face, and takes out by filtration, and in the case of a colloid distribution solution, it may grind after desiccation, and it may be created.

[0010] Next, the solution containing a metal salt and a reducing agent is described. As a metal salt, sulfates, such as Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Cu, nickel, Co, and Sn, a halogenide, a nitrate, an oxygen acid salt, cyanides, and aliphatic series carboxylate are mentioned. As a reducing agent, the 1st iron salt, such as NaH₂PO₂, Na₂HPO₃, KBH₄ and NaBH₄, N₂H₄, hydrazine sulfate, dimethylamine borane, formaldehyde, glyoxal, grape sugar, tartaric acids and those sodium, potassium salt, citric acids and those sodium, potassium salt, oxalic acid, and ferrous chloride, the 1st tin salt of SnCl₂ grade, ferro hydrocyanic acid and those sodium, potassium salt, and H₂O₂ grade are mentioned.

[0011] The metal salt concentration in the inside of a solution should just be 0.005 mols/l. - two mols/about 1 that the reducing agent of the mixing ratio of a metal salt and a reducing agent should just be about ten mols in one mol - max to one mol of metal salts. Moreover, various chelating agents, the buffer for pH, the stabilizer, etc. may be contained for stabilization of a metal salt. In addition, the nonelectrolytic plating liquid generally marketed as a water solution containing a metal salt and a reducing agent can also be used.

[0012] A high-pressure mercury lamp, a xenon short arc lamp, an ultraviolet-rays fluorescent lamp, a carbon arc lamp, a metal halide lamp, a germicidal lamp, etc. are used that what is necessary is just to irradiate the light containing the wavelength of 10nm - 400nm as ultraviolet rays for producing a metal deposit reaction.

[0013] Although the fundamental manufacture approach of the metallic-coating fine particles of this invention is as above-mentioned A metal is deposited in the method of the outside of the semi-conductor particle which responded to the purpose of use and was made to adhere and fix on resin fine particles in addition to the above for example. Covering by the same metal or other metals may be formed after covering with the further conventional nonelectrolytic plating method, electroplating, the sputtering method, a vacuum deposition method, etc., and you may process making it color still more chemically etc.

[0014]

[Function] After this invention's distributing these fine particles in the water solution which contains a reducing agent and a metal salt for a semi-conductor particle at least after adhesion and immobilization on resin fine particles, Although the hydrophilization processing by etching etc., Pd, etc. needed to be catalyst supported when ultraviolet rays tend to be irradiated, metallic-coating fine particles tend to be

obtained by depositing a metal in a way outside a semi-conductor particle and it was going to obtain metallic-coating fine particles by the nonelectrolytic plating method conventionally. These processings become unnecessary, decomposition by contamination of the water solution containing a metal salt etc. is also lost, and stable metallic-coating processing is attained, and the processing to various resin fine particles is attained.

[0015]

[Example]

The Nylon 12 fine particles (the Toray Industries, Inc. make, SP-500, mean particle diameter of 5 micrometers) are used as example 1 resin fine particles. As a semi-conductor particle, TiO₂ (the Titan Kogyo K.K. make, AK15) is used. The Nylon 12 fine-particles 100 section and the TiO₂48 section were mixed, and the fine particles which adhere and come to fix TiO₂ on the Nylon 12 fine particles were obtained by processing for 5 minutes by rotational frequency 8000rpm using the hybridization system (made in Nara Machine Factory). Next, the fine particles covered with copper were obtained by irradiating an ultraviolet ray lamp (the product made from OIREKKUSU, love KYUA) for 60 minutes, having distributed in the water solution of pH12 containing copper-sulfate 15 g/l, NaOH8g/l., Rosell salt 8 g/l, formaldehyde 37% water-solution 40 ml/l, and EDTA2 g/l, and agitating the Nylon 12 fine particles which adhered and fixed TiO₂ at 30 degrees C.

[0016] Using silicon resin fine particles (the product made from Toray Industries Silicon, TOREFIRU E-501, mean particle diameter of 5 micrometers) as example 2 resin fine particles, using ZnO (the product made from Sakai Chemistry, mean particle diameter of 0.5 micrometers) as a semi-conductor particle, the silicon resin fine-particles 100 section and the ZnO50 section were mixed, and the fine particles which adhere and come to fix ZnO on silicon resin fine particles were obtained by processing with an automatic mortar for 4 hours. Next, the fine particles covered with Pd were obtained by irradiating a germicidal lamp (Toshiba Lighting & Technology Corp. make) for 30 minutes, having distributed in the water solution of pH8 containing PdC120.01mol/l., ethylenediamine 0.08mol/l., thiodiglycolic acid 20 mg/l, and NaH₂PO₄0.06mol/l., and agitating the silicon resin fine particles which come to carry out adhesion immobilization of the ZnO at 40 degrees C.

[0017] as example 3 resin fine particles -- polystyrene resin fine particles (the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make --) FAIMPA-RU 3000SP and the mean particle diameter of 6 micrometers -- using -- as a semi-conductor particle -- WO₃ (the Nippon Tungsten Co., Ltd. make --) By mixing the polystyrene resin fine-particles 100 section and the WO₃59 section, and processing for 5 minutes by rotational frequency 8000rpm by the hybridization system (made in Nara Machine Factory) using the mean particle diameter of 0.5 micrometers. The fine particles which adhere and come to fix WO₃ on polystyrene resin fine particles were obtained. Next, the polystyrene resin fine particles which adhere and come to fix WO₃ to the water solution of pH6.3 containing nickel chloride 30 g/l, NaH₂PO₄210 g/l, and hydroxyacetic acid sodium 50 g/l were distributed, and the fine particles covered with nickel were obtained by irradiating an ultraviolet ray lamp (the product made from OIREKKUSU, love KYUA) for 120 minutes.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-248088

(43)公開日 平成6年(1994)9月6日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/12		9268-4F		
B 2 2 F 1/02				
// C 0 8 L 101:00				

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 3 頁)

(21)出願番号	特願平5-62954	(71)出願人	000005511 べんてる株式会社 東京都中央区日本橋小網町7番2号
(22)出願日	平成5年(1993)2月26日	(72)発明者	中山 鶴雄 埼玉県草加市吉町4-1-8 べんてる株式会社草加工場内

(54)【発明の名称】 金属被覆粉体の製造方法

(57)【要約】

【目的】樹脂粉体表面を親水化するためのエッチング処理を必要とせず、且つ、貴金属触媒の担持も必要としない樹脂粉体の金属被覆方法を提供すること。

【構成】樹脂粉体上に半導体微粒子を付着、固定後、少なくとも還元剤と金属塩とを含む水溶液に該粉体を分散後、紫外線を照射し、半導体微粒子の外方に金属を析出させてなる金属被覆粉体の製造方法。

【効果】従来、無電解めっき法で金属被覆粉体を得ようとする場合、エッチング等による親水化処理、及びPd等の触媒担持が必要であったが、これらの処理が不要となり、金属塩を含む水溶液の汚染などによる分解もなくなり、安定な金属被覆処理が可能となり、又、種々の樹脂粉体への処理が可能となる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂粉体上に半導体微粒子を付着、固定後、少なくとも還元剤と金属塩とを含む水溶液に該粉体を分散後、紫外線を照射し、半導体微粒子の外方に金属を析出させてなる金属被覆粉体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電磁シールド材、電波吸収体、発熱体、各種樹脂充填剤、導電性塗料、導電性インキ、着色剤などに用いて好適な、母材が樹脂からなる金属被覆粉体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、樹脂粉体上に金属を被覆してなる金属被覆粉体の製造方法としては、無電解めっき法、スパッタリング法、電気めっき法などがある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】無電解めっき法はその特性から、金属被覆性は優れているものの、めっき前処理として、エッチング等による親水化、ポーラス化処理、触媒付与等の処理が必要であり、工程的にも煩雑となり、且つ、樹脂材質によっては処理ができない場合がある。又、スパッタリング法は、装置が高価であり、処理時間がかかり、また、樹脂としては耐熱性の高い樹脂に限定される等の問題がある。更に、電気めっき法は樹脂粉体の大きさが大きい場合での処理は可能ではあるが、微粒子では不可能であり、又、めっき前処理が無電解めっき同様必要であり、工程的に煩雑になる等の問題があった。

【0004】これら従来技術の中で、特に無電解めっき法による樹脂粉体への金属被覆方法は、金属の均一性、金属厚さ等の制御がしやすいことより、優れた方法であるが、無電解めっき液は自己分解性が高い為、樹脂の前処理における親水化でのエッチング液がめっき液に混入したり、或いは、めっきの初期析出反応をさせる為、一般には、Pd等の貴金属のコロイドを触媒として担持させるが、この触媒がめっき処理の段階で、脱離したり、溶解することにより、めっき液の分解が誘発される等の問題があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】そこで本発明は、樹脂粉体表面を親水化するためのエッチング処理を必要とせず、且つ、貴金属触媒の担持も必要としない樹脂粉体の金属被覆方法を提供することを目的とするものであって、樹脂粉体上に半導体微粒子を付着、固定後、少なくとも還元剤と金属塩とを含む水溶液に該粉体を分散後、紫外線を照射し、半導体微粒子の外方に金属を析出させてなる金属被覆粉体の製造方法をその要旨とするものである。

【0006】先ず、基材となる樹脂粉体としては、天然繊維、天然樹脂、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエ

ステル、ポリプロピレン、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート、ABS、AS、スチロール樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリアクリル酸樹脂、ポリアクリロニトリル、フッ素樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、ユリア樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0007】これらの樹脂粉体の外面形状は、球状、繊維状、リン片状、無定型状などが、又、その内面形状は、中実状、中空状、多孔質状など種々のものが採用可能である。これらの粉体の大きさは、 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度が好適である。

【0008】次に、半導体微粒子としては、 TiO_2 、 WO_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 V_2O_5 、 CdS 、 CdSe 、 SrTiO_3 、 SiC 等であり、その粒子径は、用いられる樹脂粉体の粒子径の $1/5$ 以下であればよい。又、半導体微粒子の形状は、繊維状、球状、リン片状、無定型状など種々使用できる。更に、微粒子単体であってもよく、2種類以上混合して用いてもよいものである。これらの半導体微粒子は、紫外線を照射することにより、励起電子と正孔を生成し、これらは高いエネルギーを有し、強い酸化、還元力を有することが知られている。

【0009】樹脂粉体上への半導体微粒子の付着、固定方法としては、乳鉢、自動乳鉢、ボールミル、メカノミル（岡田精工（株）製）、メカノヒュージョンシステム（ホソカワミクロン（株）製）、ハイブリダイゼーションシステム（（株）奈良機械製作所製）、デイスバコート（日清製粉（株）製）、コートマイザー（フロイント（株）製）等により処理すればよく、又、コロイド状分散溶液の場合は、コロイド溶液に樹脂粉体を分散し、樹脂表面に吸着、付着させ、ろ過により取り出し、乾燥後粉砕して作成してもよい。

【0010】次に、金属塩と還元剤を含む溶液について述べる。金属塩としては、Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Cu、Ni、Co、Sn等の硫酸塩、ハロゲン化物、硝酸塩、酸素酸塩、シアン化合物、脂肪族カルボン酸塩が挙げられる。還元剤としては、 NaH_2PO_2 、 Na_2HPO_3 、 KBH_4 、 NaBH_4 、 N_2H_4 、硫酸ヒドラジン、ジメチルアミンボラン、ホルムアルデヒド、グリオキザール、ブドウ糖、酒石酸及びそれらのナトリウム、カリウム塩、クエン酸及びそれらのナトリウム、カリウム塩、シュウ酸、塩化第1鉄などの第1鉄塩、 SnCl_2 等の第1錫塩、フェロシアン化水素酸及びそれらのナトリウム、カリウム塩、 H_2O_2 等が挙げられる。

【0011】金属塩と還元剤の混合比は、金属塩1モルに対して還元剤は1モル～最大で10モル程度であればよく、溶液中での金属塩濃度は、 $0.005 \text{モル/l} \sim 2 \text{モル/l}$ 程度であればよい。又、金属塩の安定化のために、各種キレート剤、pH緩衝剤、安定剤などが含まれていてもよいものである。尚、金属塩と還元剤とを含む水溶液としては一般に市販されている無電解めっき液も

用いることができる。

【0012】金属析出反応を生じさせるための紫外線としては、10nm～400nmの波長を含んだ光を照射すればよく、高圧水銀ランプ、キセノン短アークランプ、紫外線けい光ランプ、カーボンアークランプ、メタルハライドランプ、殺菌ランプ等が用いられる。

【0013】本発明の金属被覆粉体の基本的製造方法は、上記のとおりであるが、上記以外に、例えば、その使用目的に応じ樹脂粉体上に付着、固定させた半導体微粒子外方に金属を析出、被覆後、更に従来の無電解めっき法、電気めっき法、スパッタリング法、真空蒸着法などにより同一金属、或いは他の金属による被覆を形成したりしてもよく、更には、化学的に発色させる等の処理を施してもよい。

【0014】

【作用】本発明は、樹脂粉体上に半導体微粒子を付着、固定後、少なくとも還元剤と金属塩とを含む水溶液に該粉体を分散後、紫外線を照射し、半導体微粒子の外方に金属を析出させることにより金属被覆粉体を得るものであり、従来、無電解めっき法で金属被覆粉体を得ようとする場合、エッチング等による親水化処理、及びPd等の触媒担持が必要であったが、これらの処理が不要となり、金属塩を含む水溶液の汚染などによる分解もなくなり、安定な金属被覆処理が可能となり、又、種々の樹脂粉体への処理が可能となるものである。

【0015】

【実施例】

実施例1

樹脂粉体としてナイロン12粉体（東レ（株）製、SP-500、平均粒子径5μm）を用い、半導体微粒子としてはTiO₂（チタン工業（株）製、AK15）を用い、ナイロン12粉体100部とTiO₂48部を混合し、ハイブリダイゼーションシステム（（株）奈良機械製作所製）を用い、回転数8000rpmで5分間処理することによりナイロン12粉体上にTiO₂を付着、固定してなる粉体を得た。次に、TiO₂を付着、固定

したナイロン12粉体を、硫酸銅15g/l、NaOH 8g/l、ロッセル塩8g/l、ホルムアルデヒド37%水溶液40ml/l、EDTA2g/lを含むpH12の水溶液に分散し、30℃で攪拌しながら紫外線ランプ（オイレックス（株）製、ラブキュアー）を60分間照射することにより銅で被覆された粉体を得た。

【0016】実施例2

樹脂粉体としては、シリコン樹脂粉体（東レシリコン（株）製、トレフィルE-501、平均粒子径5μm）を用い、半導体微粒子としてはZnO（堺化学（株）製、平均粒子径0.5μm）を用い、シリコン樹脂粉体100部とZnO50部を混合し、自動乳鉢で4時間処理することによりシリコン樹脂粉体上にZnOを付着、固定してなる粉体を得た。次に、ZnOを付着固定してなるシリコン樹脂粉体を、PdCl₂0.01mol/l、エチレンジアミン0.08mol/l、チオジグリコール酸20mg/l、NaH₂PO₄0.06mol/lを含むpH8の水溶液に分散し、40℃で攪拌しながら殺菌ランプ（東芝ライテック（株）製）を30分間照射することによりPdで被覆された粉体を得た。

【0017】実施例3

樹脂粉体としてはポリスチレン樹脂粉体（住友化学工業（株）製、ファインパール3000SP、平均粒子径6μm）を用い、半導体微粒子としてはWO₃（日本タングステン（株）製、平均粒子径0.5μm）を用い、ポリスチレン樹脂粉体100部とWO₃59部を混合し、ハイブリダイゼーションシステム（（株）奈良機械製作所製）で回転数8000rpmで5分間処理することにより、ポリスチレン樹脂粉体上にWO₃を付着、固定してなる粉体を得た。次に、塩化ニッケル30g/l、NaH₂PO₄10g/l、ヒドロキシ酢酸ナトリウム50g/lを含むpH6.3の水溶液にWO₃を付着、固定してなるポリスチレン樹脂粉体を分散し、紫外線ランプ（オイレックス（株）製、ラブキュアー）を120分間照射することによりNiで被覆された粉体を得た。